

26.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 22 JAN 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-381800  
[ST. 10/C]: [JP2002-381800]

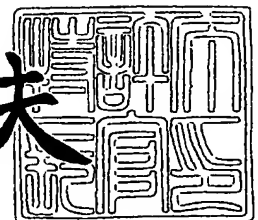
出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1025236

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01G 23/07

【発明の名称】 嵩密度の高いチタニアーシリカ混晶粒子の製造方法と得られるチタニアーシリカ混晶粒子及びその用途

【請求項の数】 22

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社  
社内

    【氏名】 小古井 久雄

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社  
社内

    【氏名】 田中 淳

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077517

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石田 敬

    【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092624

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鶴田 準一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200971

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子の製造方法と得られるチタニア-シリカ混晶粒子及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンを主成分、酸化珪素を副成分とするチタニア-シリカ混晶粒子の製造方法において、600℃以上に加熱した気体状のハロゲン化チタンおよびハロゲン化珪素を、600℃以上に加熱した酸素もしくは水蒸気の存在下で分解せしめ、得られた粉体を300℃以上600℃以下で加熱することによって粉体の原料由来ハロゲン化水素濃度を1.0質量%以下に低下せしめ、しかる後、該粉体の凝集又は立体構造を解離する処理を施すことを特徴とする嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子の製造方法。

【請求項2】 前記凝集又は立体構造解離処理が、前記粉体を異なる形状の複数の回転羽根を持つ容器に投入し、該回転羽根を周速4 m/s以上60 m/s以下で回転させる攪拌処理である請求項1に記載の嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の製造方法で製造され、BET比表面積が10～200 m<sup>2</sup>/gであり、嵩密度が0.15 g/cm<sup>3</sup>以上0.8 g/cm<sup>3</sup>未満であることを特徴とする嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子。

【請求項4】 気相法で製造され、BET比表面積が20～100 m<sup>2</sup>/gであり、嵩密度が0.2 g/cm<sup>3</sup>以上0.6 g/cm<sup>3</sup>未満であることを特徴とする嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子。

【請求項5】 気相法で製造され、BET比表面積が30～70 m<sup>2</sup>/gであり、嵩密度が0.2 g/cm<sup>3</sup>以上0.5 g/cm<sup>3</sup>未満であることを特徴とする嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子。

【請求項6】 SiO<sub>2</sub>を0.1質量%以上50質量%未満含む請求項3～5のいずれか1項に記載の嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子。

【請求項7】 SiO<sub>2</sub>を10質量%以上40質量%以下含む請求項3～5のいずれか1項に記載の嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子。

【請求項8】 SiO<sub>2</sub>を15質量%以上30質量%以下含むことを特徴と

する請求項 3～5 のいずれか 1 項に嵩密度の高いチタニア－シリカ混晶粒子。

【請求項 9】 J I S K 5101 にある吸油量測定方法において、アマニ油の代わりにスクワランを用いて測定される吸油量が 1.0 ml / g 未満である請求項 3～8 のいずれか 1 項に記載の嵩密度の高いチタニア－シリカ混晶粒子。

【請求項 10】 請求項 3～9 いずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を含む化粧料。

【請求項 11】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を、組成物全質量中 0.01～80 質量%含むことを特徴とする有機重合体組成物。

【請求項 12】 有機重合体組成物の有機重合体が、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、及び天然樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の樹脂である請求項 11 に記載の有機重合体組成物。

【請求項 13】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を、組成物全質量中 0.01～80 質量%含むことを特徴とするシリコン重合体組成物。

【請求項 14】 有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物が、コンパウンドである請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載の有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物。

【請求項 15】 有機重合体組成物シリコン重合体組成物が、マスターバッチである請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載の有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物。

【請求項 16】 請求項 11～15 のいずれか 1 項に記載の有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物を成型してなることを特徴とする成型体。

【請求項 17】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を含むスラリー。

【請求項 18】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を構造体中に含む色素増感型太陽電池。

【請求項 19】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混

晶粒子を含む塗工剤。

【請求項 20】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を含む塗料。

【請求項 21】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を表面に具備した構造体。

【請求項 22】 請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子である光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、比表面積の大きな粉体でありながら、一次粒子の凝集度が低く、一次粒子、二次粒子が連なった立体構造が発達していない粉体であるために、非水系溶媒や水系溶媒、あるいは樹脂などをはじめとする有機重合体組成物またはシリコン重合組成物に容易に分散、懸濁させることができる酸化チタンを主成分、シリカを副成分とするチタニア－シリカ混晶粒子の製造方法、得られるチタニア－シリカ混晶粒子及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

超微粒子酸化チタンの工業的応用分野は、近年大きく拡大しつつある。例えば誘電体原料、樹脂フィルムなどのフィラー、有機重合体組成物またはシリコン重合組成物の充填材、紫外線遮蔽材、シリコンゴム添加剤、光触媒能を期待したコーティング剤など多岐にわたった応用検討が進められている。

【0003】

一方、酸化チタンをベースにしたチタニア－シリカ混晶は、酸化チタンに比べ、樹脂、溶媒、油脂、シリコン重合物などへの分散性が改善される。さらに高温においても比表面積の低下が少ない耐熱性を有している為、酸化チタン以上に広範な用途展開が期待されている。

【0004】

酸化チタンを含む複合粒子の製造法として、ハロゲン化珪素及びハロゲン化チ

タン混合蒸気を、酸素を含有する酸化性ガスと 9 0 0 ℃以上の温度下で反応するシリカーチタニア複合粒子の製造法が知られている（特許文献 1）。この方法では、原料の混合蒸気を予熱することなく、9 0 0 ℃以上の高温下で反応させており、その結果製造される該複合粉はその表面に常に結晶性  $TiO_2$  粒子が析出した構造である。

#### 【0 0 0 5】

また、特許文献 2 には、塩化物を原料とする火炎加水分解法（反応温度は 1 0 0 0 ℃～3 0 0 0 ℃）により、酸化チタン－酸化アルミニウム－酸化珪素のチタニア－シリカ混晶を製造できることが開示されている。火炎加水分解法であるために、生成するものは、アルミナーチタニア混晶又はチタニア－シリカ混晶である。

#### 【0 0 0 6】

また特許文献 3 にはプラグフロー反応器にシリコンハライドを添加することによってアナターゼを含まない酸化チタンを得る方法が開示されている。その他にも特許文献 4 や、特許文献 5 がある。

液相法によるものであれば、特許文献 6 において、チタンと珪素の複合共沈物を用いてチタニア－シリカ混晶を得る方法が開示されている。

#### 【0 0 0 7】

こうした酸化チタンあるいはチタニア－シリカ混晶は微粒化することによって、機能をより効果的に発現する、あるいは付加することができる。たとえば、化粧品用途では微粒化により透明性が増す為、皮膚に塗布した際の白浮き防止になる。樹脂フィルム、コーティング材などにおいては、紫外線遮蔽能、光触媒能などに加え、透明性が増すため、意匠性に優れ、工業上の使用分野が飛躍的に拡大する。

また、光触媒として利用する際には、構造体の表面に光触媒となる粉体を固定する必要がある。通常、この固定はコーティング材などに粉体を懸濁させ、構造体表面に塗布することによってなされる。光触媒機能を持つ粉体は表面積の大きい方が環境との接触が増えるので、機能を発現しやすい。つまり微粒子である方が好ましい。超微粒子の定義はこれまで明確ではないが、一般には一次粒子径が約

0.  $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子に対して呼ばれている。

【特許文献1】

特開昭50-115190号公報

【特許文献2】

特許登録第2503370号公報（欧州特許第595078号）

【特許文献3】

特表平9-511985号公報

【特許文献4】

英国特許第689123号明細書

【特許文献5】

米国特許第3219468号明細書

【特許文献6】

特開2001-139331号公報

【特許文献7】

特開平10-194741公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記チタニアーシリカ混晶粒子の用途に鑑み、凝集度の低いチタニアーシリカ混晶微粒子、およびその製造方法、用途を提供することを目的とする。

【0009】

微粒子になるほど、油脂、ワックス、樹脂などの基材に懸濁させるのが困難になる。これは微粒子であるほど、一次粒子が長く連なった、あるいは団塊状に集まった立体構造が発達しており、基材がその構造中に包含されてしまうためであると考えられる。つまりこうした立体構造をとる粒子は懸濁させようとしても、均一に分散させるのが極めて困難で、はなはだしい場合には粉体が集まってゲル化あるいは固化してしまう。これを多少でも軽減する為にシリコンなどにより表面を疎水化する技術が用いられることがあるが、微粒子になるほど高度な表面処理が必要な上、作業効率も低下する。



## 【0010】

粒子の構造について説明する。粒子は多くの場合、複数の一次粒子が、団塊状あるいは連鎖状になって一つのまとまった二次粒子として存在している。二次粒子が分子間力などでさらに連なった立体構造をとっている事も多い。この二次粒子と立体構造を合わせて凝集粒と呼ぶこともある。一次粒子が団塊状にならず、つまり凝集せず一個の移動単位として存在している場合は、単分散とよばれるが、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子でその状態を得るのは非常に困難である。

## 【0011】

一次粒子を微粒化しても、二次粒子は微粒化しないのが普通であり、すなわち一次粒子が微粒になるほど凝集度は高くなる傾向がある。こうした凝集度の高い粒子は、透明性に劣るだけでなく、一次粒子の間隙や立体構造の空間部分に溶媒などを包含しやすい為、粉体ハンドリングに劣り、実用上支障のある粉体になる。

したがって、微粒化の手法としては一次粒子を小さくすると共に、二次粒子、その連なった立体構造を如何に低く制御するかが非常に重要となってくる。しかしながら前述の特許公報においては、いずれもこうした凝集構造の制御についての記述は見られない。こうした凝集構造を制御する方法として特許文献7の方法がある。これは二酸化チタン粒子を加圧ロールを用いて、嵩密度を $0.8\text{ g/cm}^3$ 以上に圧密するものである。これは輸送の効率化を意図したものであるため、使用時により良く分散させるという点では圧密過剰な粉体となっている。

## 【0012】

こうした微粒子特有の凝集構造に関する問題を解決する為、さまざまな工夫がなされてきた。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、気相法における一次粒子制御の方法、そして気相法によって製造された粉体がもつ粒子の立体構造、あるいは凝集構造に着目することにより本発明に至った。すなわち、一次粒子径を粒子生成反応系により制御し、ついで機械的せん断を利用したプロセスが気相法による粉体の立体構造あるいは凝集構造

を制御するのに好適であり、結果として凝集度の低い粉体を得ることができることを見出し、本発明に到達した。さらに立体構造の指標として嵩密度が有効であることも見出した。

#### 【0014】

従来技術を鑑み鋭意検討した結果、ハロゲン化チタン、ハロゲン化珪素の混合ガス（以下「混合ガス」と総称する。）と酸化性ガスをそれぞれ600℃以上に予熱してから反応させ、得られた粉体を300℃以上600℃以下で加熱することで粉体のHCl濃度を1質量%以下に低下せしめ、しかる後、粒子の凝集又は立体構造を解離する処理、好適には回転羽根を持つ容器で攪拌処理することにより、チタニア-シリカ混晶粉体であって、嵩密度が $0.15 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以下かつBET比表面積が $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、望ましくは嵩密度が $0.2 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.6 \text{ g/cm}^3$ 以下かつBET比表面積が $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに望ましくは嵩密度が $0.2 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以下かつBET比表面積が $30 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ であるチタニア-シリカ混晶粒子を得ることができることを見出し、前記課題を解決した。すなわち、本発明は下記を提供する。

(1) 酸化チタンを主成分、酸化珪素を副成分とするチタニア-シリカ混晶粒子の製造方法において、600℃以上に加熱した気体状のハロゲン化チタンおよびハロゲン化珪素を、600℃以上に加熱した酸素もしくは水蒸気の存在下で分解せしめ、得られた粉体を300℃以上600℃以下で加熱することによって粉体の原料由来ハロゲン化水素濃度を1.0質量%以下に低下せしめ、しかる後、該粉体の凝集又は立体構造を解離する処理を施すことを特徴とする嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子の製造方法。

(2) 前記凝集又は立体構造解離処理が、前記粉体を異なる形状の複数の回転羽根を持つ容器に投入し、該回転羽根を周速 $4 \text{ m/s}$ 以上 $60 \text{ m/s}$ 以下で回転させる攪拌処理である上記(1)に記載の嵩密度の高いチタニア-シリカ混晶粒子の製造方法。

(3) 上記(1)または(2)に記載の製造方法で製造され、BET比表面積が $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、嵩密度が $0.15 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.8 \text{ g/cm}^3$

3未満であるチタニア-シリカ混晶粒子。

(4) 気相法で製造され、BET比表面積が $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、嵩密度が $0.2 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.6 \text{ g/cm}^3$ 未満であるチタニア-シリカ混晶粒子。

(5) 気相法で製造され、BET比表面積が $30 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、嵩密度が $0.2 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満であるチタニア-シリカ混晶粒子。

(6)  $\text{SiO}_2$ を0.1質量%以上50質量%未満含むことを特徴とする上記(3)～(5)のいずれか1項に記載のチタニア-シリカ混晶粒子。

(7)  $\text{SiO}_2$ を10質量%以上40質量%以下含むことを特徴とする上記(3)～(5)のいずれか1項に記載のチタニア-シリカ混晶粒子。

(8)  $\text{SiO}_2$ を15質量%以上30質量%以下含むことを特徴とする上記(3)～(5)のいずれか1項に記載のチタニア-シリカ混晶粒子。

(9) JIS K 5101にある吸油量測定方法において、アマニ油の代わりにスクワランを用いて測定される吸油量が $1.0 \text{ ml/g}$ 未満であることを特徴とする上記(3)～(8)のいずれか1項に記載のチタニア-シリカ混晶粒子。

(10) 上記(3)～(4)のいずれか1項に記載のチタニア-シリカ混晶粒子を含む化粧料。

(11) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア-シリカ混晶粒子を、組成物全質量中0.01～80質量%含むことを特徴とする有機重合体組成物。

(12) 有機重合体組成物の有機重合体が、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、及び天然樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂である上記(11)に記載の有機重合体組成物。

(13) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア-シリカ混晶粒子を、組成物全質量中0.01～90質量%含むことを特徴とするシリコン重合体組成物。

(14) 有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物が、コンパウンドであ

る上記(11)～(13)のいずれか1項に記載の有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物。

(15) 有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物が、マスターバッチである上記(11)～(13)のいずれか1項に記載の有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物。

(16) 上記(11)～(15)のいずれか1項に記載の有機重合体組成物またはシリコン重合体組成物を成型してなることを特徴とする成型体。

(17) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を含むスラリー。

(18) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を構造体中に含む色素増感型太陽電池。

(19) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を含む塗工剤。

(20) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を含む塗料。

(21) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子を表面に具備した構造体。

(20) 上記(3)～(9)のいずれか1項に記載のチタニア－シリカ混晶粒子である光触媒。

#### 【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明によれば、ハロゲン化チタンおよびハロゲン化珪素を酸化性ガスで高温酸化することによりチタニア－シリカ混晶粒子を製造する気相製造法において、該混合ガス及び酸化性ガスをそれぞれ600℃以上に予熱してから反応させると、その後さらに高純度化処理、減容処理（凝集解離処理）を経る事により、嵩密度が $0.15\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.8\text{ g/cm}^3$ 以下かつBET比表面積が $10\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、望ましくは嵩密度が $0.2\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.6\text{ g/cm}^3$ 以下かつBET比表面積が $20\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに望ましくは嵩密度が $0.2\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.5\text{ g/cm}^3$ 以下かつBET比表面積が $30\sim 70$

$\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする超微粒子のチタニアーシリカ混晶粒子を得ることができるとを見出した。さらには、含まれるシリカの割合が0.1質量%以上50質量%未満、好ましくは10質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは15質量%以上30質量%以下であることを特徴とするチタニアーシリカ混晶超微粒子を製造できる。

#### 【0016】

前記チタニアーシリカ混晶超微粒子の製造方法において、混合ガスは、チタンおよび珪素の塩化物、臭化物、沃化物からなる群より選ばれたハロゲン化金属ガスであり、これを反応管へ供給する形態としては、該ハロゲン化金属を単独で気化した後にガス状で混合したものを用いるのが好ましい。酸化性ガスには、酸素もしくは水蒸気またはこれらを含む混合気体を使用される。

#### 【0017】

本発明において使用されるチタンおよび珪素の塩化物、臭化物及び沃化物は限定されないが、少なくとも600℃以上に予熱した時に該ハロゲン化金属ガスを生じることができるハロゲン化金属なら何でもよく、例えば $\text{TiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_3$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{SiBr}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{Br}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Br}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ 、 $\text{SiI}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{I}_6$ 、 $\text{SiCl}_2\text{I}_2$ 、 $\text{SiClI}_3$ 、 $\text{SiBr}_3\text{I}$ 、 $\text{SiHI}_3$ 、 $\text{SiCl}_3\text{I}$ 、 $\text{SiH}_3\text{Br}$ 、 $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{SiHBr}_3$ 、 $\text{SiCl}_3\text{Br}$ 、 $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{SiClBr}_3$ が特に好ましい。

#### 【0018】

本発明においては、前記混合ハロゲン化金属ガスと酸化性ガスをそれぞれ少なくとも600℃以上、好ましくは800℃以上に予熱してから反応させる必要がある。混合ハロゲン化金属ガスと酸化性ガスの予熱温度が600℃より低いと、反応性が低いため超微粒子が得られにくく、かつ、脱ハロゲン反応によっても製品中の原料由来ハロゲン分が十分に除去できない。反応管へのガスの導入温度が600℃以上であれば、混合と同時に反応は完結するので均一核の発生が増進され、一次粒子は小さくなる。

#### 【0019】

本発明では、混合ハロゲン化金属ガスと酸化性ガスを反応管に導入する際の流速は30 m/秒以上、好ましくは50 m/秒以上となるようにする。これは流速を大きくすることによって、レイノルズ数が大きくなり、両者のガスの混合が促進されるからである。反応管に導入されたガスが速やかにかつ完全に酸化され、600℃以上の高温滞留時間が1.0秒以下であることが凝集度の低い粉体を作る上では非常に重要である。速やかな酸化は十分な混合が速やかに行われることによって進むので、反応管内におけるガスの流体状態は、乱流であることが望ましい。

#### 【0020】

本発明においては、反応管内に供給されたガスの反応管内における流速は、ガスの混合を完全に行うためには大きいことが好ましく、特に平均流速で5 m/秒以上であることが好ましい。反応管内のガスの平均流速が5 m/秒以上であれば、反応管内における混合を十分に行うことができる。

原料ガスを反応管に導入する導入ノズルとしては、同軸平行流、斜交流、十字流等を与えるノズルが採用されるが、これらに限定されない。一般に同軸平行流ノズルは、斜交流や十字流を与えるノズルに比べて混合の程度は劣るが、構造が簡単なので好ましく用いられる。例えば、同軸平行流ノズルの場合は、内管に塩化物を含有するガスを導入し、外管に酸化性ガスを導入する。

#### 【0021】

反応管内におけるこの反応は発熱反応である。反応装置からの放熱はあるものの、反応後、急冷しないかぎり生成した微粒子は焼結が進行し、粒径の成長が起こる。本発明においては、ガス流量や反応管の大きさを調整することにより、反応管内の600℃を越える高温滞留時間は1.0秒以下とし、その後急冷することが好ましい。これにより、凝集粒を形成しにくくする。

反応後の粒子を急冷させる手段としては、反応後の混合物に多量の冷却空気や窒素等のガスを導入したり、水を噴霧したりすること等が採用される。

#### 【0022】

原料となる混合ハロゲン化金属ガスは、100体積%の該混合ハロゲン化金属ガスを用いる事ができるが、好ましくは不活性ガスで希釈して10体積%以上1

00%未満、さらに好ましくは20体積%以上100体積%未満の混合ガスを用いることができる。混合ハロゲン化金属ガスの濃度（ハロゲン化金属ガスのトータル濃度）が10体積%以上のガスを原料として用いることにより、均一核の発生が多くなり、反応性も高くなる。前記不活性ガスとしては、混合ハロゲン化金属と反応せず、かつ酸化されないものを選択すべきである。具体的には、好ましい希釈ガスとして、窒素、アルゴン等が挙げられる。

#### 【0023】

こうして得られた粉体は塩化水素、臭化水素、沃化水素などの副生物質を粒子表面に吸着している。製品の純度を上げる為には、加熱により上記副生吸着物質を除去するのがよい。具体的にはロータリーキルンなどにより粉体を加熱する方法が採用される。温度による粒子成長を抑制しつつ、高純度化するため、通常は加熱温度を500℃未満に抑え、かつ要求純度に合わせてキルン内滞留時間を長くする措置を取る。本発明の上記プロセスで生成するチタニアーシリカ混晶超微粒子は高温において粒子成長が生じにくい、すなわち耐熱性に優れている為、熱処理温度を500℃以上800℃以下とすることができる。

この高温処理が、粒子の凝集度や立体構造に影響を及ぼすと考えられ、本発明の粒子を得るための重要な前段工程と位置付けられる。ここまでの工程を粒子合成プロセスと呼ぶ。

#### 【0024】

本発明の合成プロセスで製造された粒子は、一次粒子径が小さく、かつ簡単な減容工程によって凝集構造あるいは立体構造が容易に解離（低減）される特徴を有する粒子である。従って、上記粒子合成プロセスで製造した粒子を、一次粒子、あるいは二次粒子の連鎖構造からなる立体構造あるいは凝集構造を適度に破壊する減容処理することで、所望の高い嵩密度を有するチタニアーシリカ混晶粒子を得ることができる。上記合成粒子の場合、この目的の減容処理、即ち、凝集構造あるいは立体構造の解離処理は、格別に強力な剪断力あるいは圧密力を必要とせず、例えば、回転羽根を用いた攪拌処理で容易に達成される。

上記解離処理は、具体的には、例えば、ヘンシェルミキサーで攪拌処理することによって達成可能である。ヘンシェルミキサーは知られており、容器内に1個

又は複数個の回転羽根を有する構造をもち、通常は回転羽根を回転させて粉体等を攪拌混合することを目的として使用されるものであるが、本発明の合成混晶粒子の凝集及び立体構造を解離させる目的に適当な剪断作用を提供する。ヘンシェルミキサーは効率の観点から異なる形状の複数の回転羽根を持つ容器で構成されることが好ましいが、回転羽根は同一形状でも、1個でもよい。回転羽根の形状は、パドル型、プロペラ型、タービン型などに代表されるいずれの形状も用いることが可能であるが、下羽根にはベッセル全体に粉体流を引き起こすような形状であるプロペラ型が好ましく、上羽根には粉体の凝集構造あるいは立体構造を解離させるのに解離させるのに適した、剪断を主に与えるタイプの形状が好ましい。ヘンシェルミキサーの容器に粉体を投入し、回転羽根の周速  $4\text{ m/s}$  以上  $60\text{ m/s}$  で最低10分、攪拌する条件が好適である。異なる形状の羽根は、同一回転数でも、異なっても構わない。一般的に、周速がこれを超えると粉体が舞い上がり、粒子に対する剪断作用が働かず、粒子の立体構造を破壊するに至らず、また羽根の摩耗による不純物の増加を引き起こす原因となる。一方でこれ未満だと剪断力に乏しく、立体構造を破壊するに至らない。処理時間は長くするほど容器・回転羽根の摩耗が生じるので、純度を維持する為にはできるだけ短くする必要がある。

本発明の上記粒子合成プロセスで生成したチタニアーシリカ混晶粒子は、凝集構造あるいは立体構造が容易に解離される粒子であるので、上記解離処理の方法及び条件は特に限定されるものではない。合成粒子に軽い剪断力を付加することで簡単に凝集構造あるいは立体構造が解離されることが可能である。本発明の高い嵩密度を有するチタニアーシリカ混晶粒子の製造方法は、このように解離されやすい粒子合成プロセスでチタニアーシリカ混晶粒子を生成し、然る後に凝集構造あるいは立体構造の解離処理をすることを特徴とするものである。

こうして、本発明の上記粒子合成プロセスで生成し、さらに解離処理を経たチタニアーシリカ混晶粒子は、気相法で合成された微細な一次粒子（高い比表面積）であるが、気相法で合成された粒子に特有の嵩高さ（発達した凝集又は立体構造）を持たず、凝集又は立体構造が低減された微粒子、超微粒子であり、高い嵩密度を有することを特徴とするものである。



## 【0025】

次に、本発明の製造方法により得られるチタニアーシリカ混晶粒子（超微粒子）について以下にさらに詳しく説明する。該チタニアーシリカ混晶粒子は、気相法によって得られる、 $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ という高比表面積を有するにもかかわらず、嵩密度が $0.15 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ と高い値を示す粉体である。好ましくは $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ を有しながら、嵩密度は $0.2 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ である。さらに好ましくは $30 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ を有しながら、嵩密度は $0.2 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ である。

また含まれるシリカの割合が0.1質量%以上50質量%未満、好ましくは10質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは15質量%以上30質量%以下となるようシリカ濃度を調整することが可能である。

気相法によって得られる粉体は、一般的に、非常に嵩高い、すなわち嵩密度が低いのが特徴であるので、使用時には発塵しやすい、他成分と混合する際に作業性が悪いなどの欠点があった。しかし本発明の粉体は高比表面積であるにもかかわらず、嵩密度が大きいのでこうした作業性が改善されるだけでなく、次に述べるような特性の改善も見られる。

## 【0026】

すなわち、本発明のチタニアーシリカ混晶粒子は高比表面積にもかかわらず、粉体の凝集度の指標となる吸油量が低いといった特長を持つ。吸油量は凝集度が高いほど、一次粒子が小さいほど高い値を示す。本発明によって得られるチタニアーシリカ混晶粒子は、スクワランを用いて測定される吸油量が $1.0 \text{ ml/g}$ 未満である。吸油量が高いと化粧料、またはコンパウンドなどに分散あるいは混練する際に、ゲル化、あるいは固化してしまうといった挙動を示す。これに対し、本発明の粉体は微粒子であるにもかかわらず、吸油量が小さい為、化粧料、樹脂などに多量の粉体を分散させることができ、その上、表面を疎水化しないで前記用途に用いることも可能であり、粉体の特長を十分に生かす処方とすることが可能である。

吸油量の測定法はJIS K 5101にある方法で行われる。ただし、使用されるのは該JISのアマニ油に対して、スクワランである。

## 【0027】

本発明で実施した吸油量の測定方法について記述する。試料 5 g をガラス板（約 250×250×5 mm）にとり、スクワランをビュレットから少量ずつ試料の中央に滴下し、その都度全体をへらで、十分に練り合わせる。滴下および練り合わせの操作を繰り返し、全体がはじめて固いパテ状の一つの塊となり、鋼べらでらせん型に巻き起こされる程度になったときを終点とし、それまでに使用したスクワランの量を求め、次式によって吸油量（ml/g）G を算出する。ただし、試料の種類により、パテ状の塊がらせん状に巻き起こせないものでは、スクワランの 1 滴で急激に軟らかくなり、ガラス板に貼りつく直前を終点とする。

$$G = H / S$$

ここに H：スクワランの量（ml）

S：試料の質量（g）

G：吸油量（ml/g）

## 【0028】

粉体の嵩密度について述べる。

気相法によって得られる超微粒子は特徴的な一次・二次粒子の立体構造が発達している為、嵩密度の非常に小さな粉体となることが特徴である。これは粉体のハンドリングにおいて大きな障害となる。しかしながら本発明のチタニア・シリカ混晶微粒子は嵩密度が大きい為、そのような不都合は生じない。

## 【0029】

本発明のチタニア・シリカ混晶粒子は、例えば、樹脂製品、ゴム製品、紙、化粧料、塗料、印刷インキ、セラミック製品、色素増感型太陽電池用スラリー、光触媒等、従来の酸化チタンとほぼ同様な用途に用いることができ、特に、光触媒能発現が制限され、媒体への分散性を要求される用途に好ましく用いることができる。

本発明のチタニア・シリカ混晶粒子は、例えば、有機重合体に添加して組成物として使用できる。有機重合体としては、例えば、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、天然樹脂等が挙げられる。このような有機重合体の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、

ナイロン6、ナイロン66、アラミドなどのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、不飽和ポリエステルなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロースおよびレーヨンその他のセルロース誘導体、ポリウレタン、ポリカーボネート、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。

本発明のチタニア-シリカ混晶粒子は、例えば、シリコン重合体に添加して組成物として使用できる。

#### 【0030】

本発明のチタニア-シリカ混晶粒子を含むこれら有機重合体組成物あるいはシリコン重合体組成物は、例えば、塗料（コーティング組成物）、コンパウンド（例えば、該粉体含有樹脂組成物）、及びチタニア-シリカ混晶粒子を高濃度を含む成型体用のマスターバッチ等の形態で使用できる。有機重合体組成物あるいはシリコン重合体組成物には、酸化防止剤、耐電防止剤、金属脂肪酸塩等の添加剤を添加しても良い。

#### 【0031】

有機重合体組成物あるいはシリコン重合体組成物中の本発明のチタニア-シリカ混晶粒子の濃度は、該組成物全質量に対して、0.01～80質量%が好ましく、1～50質量%が特に好ましい。

このような重合体組成物を成型することによって、紫外線遮蔽能を有する成型体が得られる。このような成型体として、例えば、繊維、フィルム、プラスチック成型体等が挙げられる。

#### 【0032】

また、本発明のチタニア-シリカ混晶粒子は、水や有機溶剤に分散させた後、バインダーを任意に添加して塗工剤にする事もできる。バインダー材料については、特に制限はなく、有機系バインダーであっても無機系バインダーであっても良い。

この様なバインダーとして、例えば、ポリビニルアルコール、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、ポリアクリルアミド、アクリルアミド、不飽和ポリエステルなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、シリコン樹脂、ビニルアセタール樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂等が挙げられる。さらに、無機バインダーとして、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、プロピオン酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物、アルコキシシラン、珪酸塩等の珪素化合物、或いはアルミニウムやチタンの金属アルコキシド等が挙げられる。

#### 【0033】

また、具体的に塗工剤中のバインダーの添加量は、0.01質量%～20質量%が好ましく、1質量%～10質量%の範囲が特に好ましい。

バインダーの含有量が0.01質量%以下では、塗工後に十分な接着性を得られず、また20質量%を越えると増粘等の問題が生じ、また、経済的にも不利となる。

#### 【0034】

さらに、本発明のチタニア-シリカ混晶粒子を、構造体の表面に具備してもよい。このような構造体は、特に限定されるものではなく、例えば、金属、コンクリート、ガラス、陶器等の無機物から構成されるものでも良く、紙、プラスチック、木材、皮等の有機物から構成されるものでも良く、あるいは、それらを組み合わせたものであっても良い。これらの例としては、例えば、建材、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、布製品、繊維、革製品、紙製品、スポーツ用品、蒲団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、テントなどのアウトドア用品、ストッキング、靴下、手袋、マスク等が挙げられる。

#### 【0035】

これらの、チタニア-シリカ混晶粒子を構造体の表面に具備させる方法として

は、特に限定するものではなく、例えば、前述の有機重合体組成物あるいはシリコン重合体組成物や塗工剤を、構造体に直接塗布しても良いし、あるいは、表面にすでに塗膜のある構造体の上に塗布しても良い。さらに、これらの上に他の塗膜を形成しても良い。

#### 【0036】

さらに本発明のチタニア-シリカ混晶粒子を化粧料などにも用いることが可能である。この化粧料には、一般に化粧料に使用されるオイル、美白剤、保湿剤、アンチエイジング剤、エモリエント剤、エキス類、抗炎症剤、抗酸化剤、界面活性剤、キレート剤、抗菌剤、防腐剤、アミノ酸、糖類、有機酸、アルコール類、エステル類、油脂、炭化水素類、紫外線防止剤、無機粉体等の各種添加剤を添加することができる。

#### 【0037】

具体的には、エタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等の溶剤、グリセリン、プロピレングリコール、ソルビット、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ペンタンジオール等の多価アルコール類、ソルビトール等の糖類、トレハロース等の二糖類、ヒアルロン酸、水溶性コラーゲンなどの保湿剤、水素添加したスクワランやオリーブオイル、ホホバオイルといった植物油、セラミド類などのエモリエント剤、アスコルビン酸リン酸マグネシウム、アスコルビン酸グルコシド等の安定型アスコルビン酸、アルブチン、コウジ酸、エラグ酸、ルシノール、カミレッツエキスなどの美白剤、アラントイン、グリチルリチン酸もしくはその塩類などの抗炎症剤、モノステアリン酸グリセリン、POEソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、POEアルキルエーテル、POE・POPブロックポリマー、POE硬化ヒマシ油エステルなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸石鹸、アルキル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、スクワラン、流動パラフィン、パラフィン、イソパラフィン、ワセリン、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー等の炭化水素、アーモンドオイル、カカオオイル、マカデミアナッツオイル、アボガドオイル、ヒマシ油、ヒマワリ油、月見草油、サフラワー油、ナタネ油、馬油、牛脂、合成トリグリセライド等の油脂類、ミツロウ、ラノリン、ホホ

バオイルなどのロウ類、ラウリル酸、アテアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、グリコール酸、酒石酸などの脂肪酸、セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデシルアルコール、などの高級アルコール、グリセリントリエステル、ペンタエリスリトールテトラエステルなどの合成エステル、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのシリコーン油、EDTA、グルコン酸、フィチン酸、ポリリン酸ナトリウムなどのキレート剤、パラベン、ソルビン酸、イソプロピルメチルフェノール、クレゾール、安息香酸、安息香酸、エチル、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ヒノキチオール、フルフラール、ピリチオンナトリウムなどの防腐剤、殺菌剤、ビタミンE、ジブチルヒドロキシトルエン、亜硫酸水素ナトリウム、ブチルヒドロキシアニソールなどの酸化防止剤、クエン酸、クエン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウムなどのバッファー剤、グリシン、アラニンなどのアミノ酸類、ミリスチン酸ブチル、オレイン酸エチル、ステアリン酸エチル、などのエステル類、香料、顔料、動植物抽出物、ビタミンA、B群、C等のビタミン類及びその誘導体、パラアミノ安息香酸、パラジメチルアミノ安息香酸オクチル、パラアミノ安息香酸エチル、サリチル酸フェニル、ケイ皮酸ベンジル、オクチルメトキシシナメート、シノキサート、ウロカニン酸エチル、ヒドロキシメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、マイカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、無水珪酸、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、群青、黒酸化鉄、黄酸化鉄等の無機粉末、ナイロン粉末、ポリメチルメタクリレート粉末等の樹脂粉末などを使用することができる。

本発明でいう化粧料は、本発明に関する以外の部分は一般に製造に用いられる技術を使用し、製造することができる。

### 【0038】

図1に本発明のチタニア-シリカ混晶超微粒子の製造に用いられる、同軸平行流ノズルを備えた反応管の概略模式図を例示する。必要に応じて不活性ガスで希釈したハロゲン化チタンガス1およびハロゲン化珪素ガス2は予熱器3で所定温度まで混合・予熱されて、同軸平行流ノズル部6の内管から反応管7へ導入され

る。酸化性ガス 4 は予熱器 5 で所定温度まで予熱されて、同軸平行流ノズル部 6 の外管から反応管 7 へ導入される。反応管内に導入されたガスは混合されて反応した後、冷却ガスで急冷され、その後、バグフィルター 8 に送られてチタニアーシリカ混晶超微粒子が捕集される。捕集されたチタニアーシリカ混晶超微粒子はロータリーキルン 9 に送られて加熱される。これにより高純度化したチタニアーシリカ混晶超微粒子は減容器 10 に送られ、減容され、嵩密度の高いチタニアーシリカ混晶超微粒子 11 が得られる。

図 2 に減容器 10 の例として、2 段の攪拌羽根 21、22 を容器 23 内に有するヘンシェルミキサーを示す。攪拌羽根 21、22 はモーター 24 で回転されて粉体の攪拌混合作用をするが、その剪断力で粒子の凝集又は立体構造を解くことができる。粒子の攪拌作用の点で、攪拌羽根 21、22 の形状が異なること好ましい。

#### 【0039】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0040】

##### (複合状態の評価)

また、本発明においては複合状態の確認方法としては、XPS (X線光電子分光法) を採用する。その詳細については、A.Yu.Stakheev et al, J.Phys.Chem., 97(21), 5668-5672(1993) などに記載されている。

#### 【0041】

##### 実施例 1:

四塩化チタン 40 kg/時間と四塩化珪素 15 kg/時間、および窒素ガス 5 Nm<sup>3</sup>/時間を気化器に導入した後、得られたガスを 1000℃まで加熱した。これを原料ガスと呼ぶ。また、酸素 5 Nm<sup>3</sup>/時間と水蒸気 30 Nm<sup>3</sup>/時間の混合ガスを同じく 1000℃まで加熱した。これを酸化性ガスと呼ぶ。こうして得られた 2 種類のガス (原料ガスと酸化性ガス) を同軸並行流ノズルにて、原料ガス 70 m/s、酸化性ガス 110 m/s で反応管に導入した。計算上の高温滞留

時間は0.78秒であった。この反応によってえられた粉体をバッグフィルターで捕集し、800℃に加熱した外熱式ロータリーキルンに導入し、副生吸着成分（塩化水素）を除去した。ロータリーキルン内滞留時間は約30分である。

こうして得られた粉体1kgを三井鉱山株式会社製ヘンシェルミキサー（型式：FM10B、上羽根：STタイプ、下羽根：A0タイプ）に投入し、周速40m/sで20分間攪拌処理を実施した。

#### 【0042】

得られた粉体は、白色で、QUANTACHROME社製のモノソープ型装置を用いてBET一点法にて比表面積を測定したところ $54\text{ m}^2/\text{g}$ であり、株式会社リガク製の蛍光X線分析装置X-ray Spectrometer Simultix 10を用いて分析したところシリカ成分を21質量%含んでいた。また、嵩密度は $0.30\text{ g}/\text{cm}^3$ 、HClは0.6質量%、吸油量は $0.86\text{ ml}/\text{g}$ であった。また、このチタニア-シリカ混晶は、局所成分分析（EDX）により、酸化チタン微結晶にシリカ成分（微結晶）が均一に分散したチタニア-シリカ混晶粒子となっていることが確認できる。

#### 【0043】

##### 実施例2：

四塩化チタン $15\text{ kg}/\text{時間}$ と四塩化珪素 $12\text{ kg}/\text{時間}$ 、および窒素ガス $30\text{ Nm}^3/\text{時間}$ を気化器に導入した後、得られたガスを $1100^\circ\text{C}$ まで加熱した。これを原料ガスと呼ぶ。また、酸素 $5\text{ Nm}^3/\text{時間}$ と水蒸気 $42\text{ Nm}^3/\text{時間}$ の混合ガスを同じく $1100^\circ\text{C}$ まで加熱した。これを酸化性ガスと呼ぶ。こうして得られた2種類のガス（原料ガスと酸化性ガス）を同軸並行流ノズルにて、原料ガス $74\text{ m}/\text{s}$ 、酸化性ガス $125\text{ m}/\text{s}$ で反応管に導入した。計算上の高温滞留時間は0.51秒であった。この反応によってえられた粉体をバッグフィルターで捕集し、800℃に加熱した外熱式ロータリーキルンに導入し、副生吸着成分（塩化水素）を除去した。ロータリーキルン内滞留時間は約60分である。

こうして得られた粉体1kgを三井鉱山株式会社製ヘンシェルミキサー（型式：FM10B、上羽根：STタイプ、下羽根：A0タイプ）に投入し、周速23m/sで20分間攪拌処理を実施した。



## 【0044】

得られた粉体は、白色で、QUANTACHROME社製のモノソープ型装置を用いてBET一点法にて比表面積を測定したところ $92\text{ m}^2/\text{g}$ であり、株式会社リガク製の蛍光X線分析装置X-ray Spectrometer Simultix 10を用いて分析したところシリカ成分を38質量%含んでいた。また、嵩密度は $0.20\text{ g}/\text{cm}^3$ 、HClは0.8質量%、吸油量は $0.93\text{ ml}/\text{g}$ であった。また、このチタニア-シリカ混晶は、局所成分分析(EDX)により、酸化チタン微結晶にシリカ成分が均一に分散したチタニア-シリカ混晶粒子となっていることが確認できる。

## 【0045】

## 実施例3:

定法により下記処方のファンデーションを製造した。チタニア-シリカ混晶粉として実施例1で得られたチタニア-シリカ混晶粒子を使用した。

## ファンデーションの処方

チタニア-シリカ混晶粒子	30質量%
マイカ	15質量%
タルク	10質量%
酸化鉄(赤)	1.5質量%
酸化鉄(黄)	3.5質量%
グリセリン	10質量%
精製水	30質量%
香料	適量

このファンデーションは、透明感があり、良好な使用感であった。

## 【0046】

## 比較例1:

四塩化チタン $40\text{ kg}/\text{時間}$ と四塩化珪素 $15\text{ kg}/\text{時間}$ 、および窒素ガス $5\text{ Nm}^3/\text{時間}$ を気化器に導入した後、得られたガスを $1000^\circ\text{C}$ まで加熱した。これを原料ガスと呼ぶ。また、酸素 $5\text{ Nm}^3/\text{時間}$ と水蒸気 $30\text{ Nm}^3/\text{時間}$ の混合ガスを同じく $1000^\circ\text{C}$ まで加熱した。これを酸化性ガスと呼ぶ。こうして得

られた2種類のガス(原料ガスと酸化性ガス)を同軸並行流ノズルにて、原料ガス70m/s、酸化性ガス110m/sで反応管に導入した。計算上の高温滞留時間は0.78秒であった。この反応によってえられた粉体をバッグフィルターで捕集し、800℃に加熱した外熱式ロータリーキルンに導入し、副生吸着成分(塩化水素)を除去した。ロータリーキルン内滞留時間は約30分である。

#### 【0047】

得られた粉体は、白色で、QUANTACHROME社製のモノソープ型装置を用いてBET一点法にて比表面積を測定したところ $54\text{ m}^2/\text{g}$ であり、株式会社リガク製の蛍光X線分析装置X-ray Spectrometer Simultix 10を用いて分析したところシリカ成分を21質量%含んでいた。また、嵩密度は $0.12\text{ g}/\text{cm}^3$ 、HClは0.6質量%、吸油量は $1.1\text{ ml}/\text{g}$ であった。また、このチタニアーシリカ混晶粒子は、局所成分分析(EDX)により、酸化チタン微結晶にシリカ微結晶が均一に分散したチタニアーシリカ混晶粒子となっていることが確認できる。

#### 【0048】

##### 比較例3:

定法により下記処方のファンデーションを製造した。チタニアーシリカ混晶粉として比較例1で得られたチタニアーシリカ混晶粒子を使用した。

##### ファンデーションの処方

チタニアーシリカ混晶粒子	30質量%
マイカ	15質量%
タルク	10質量%
酸化鉄(赤)	1.5質量%
酸化鉄(黄)	3.5質量%
グリセリン	10質量%
精製水	30質量%
香料	適量

このファンデーションは、配合時に固化してしまい、均一なファンデーションとすることができなかった。

【0049】

## 【発明の効果】

本発明のチタニアーシリカ混晶粒子は、可視光透過性に優れ、同時に紫外線遮蔽能にも優れ、媒体に分散させやすい特長を持つので、特に、透明性・紫外線遮蔽を要求される組成物に好ましく用いることができる。また、本発明のチタニアーシリカ混晶粒子は、表面活性が部分的に抑制されているので共存する有機組成物を分解することがなく、表面処理をせずにこれらの用途に用いることができる。また光触媒能も期待できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の製造方法を実施する反応装置の一例を模式的に示す概略図である。

## 【図2】

粉体の凝集または立体構造を解離する処理を施すのに好適な減容処理機器の一例を模式的に示す概要図である。

## 【符号の説明】

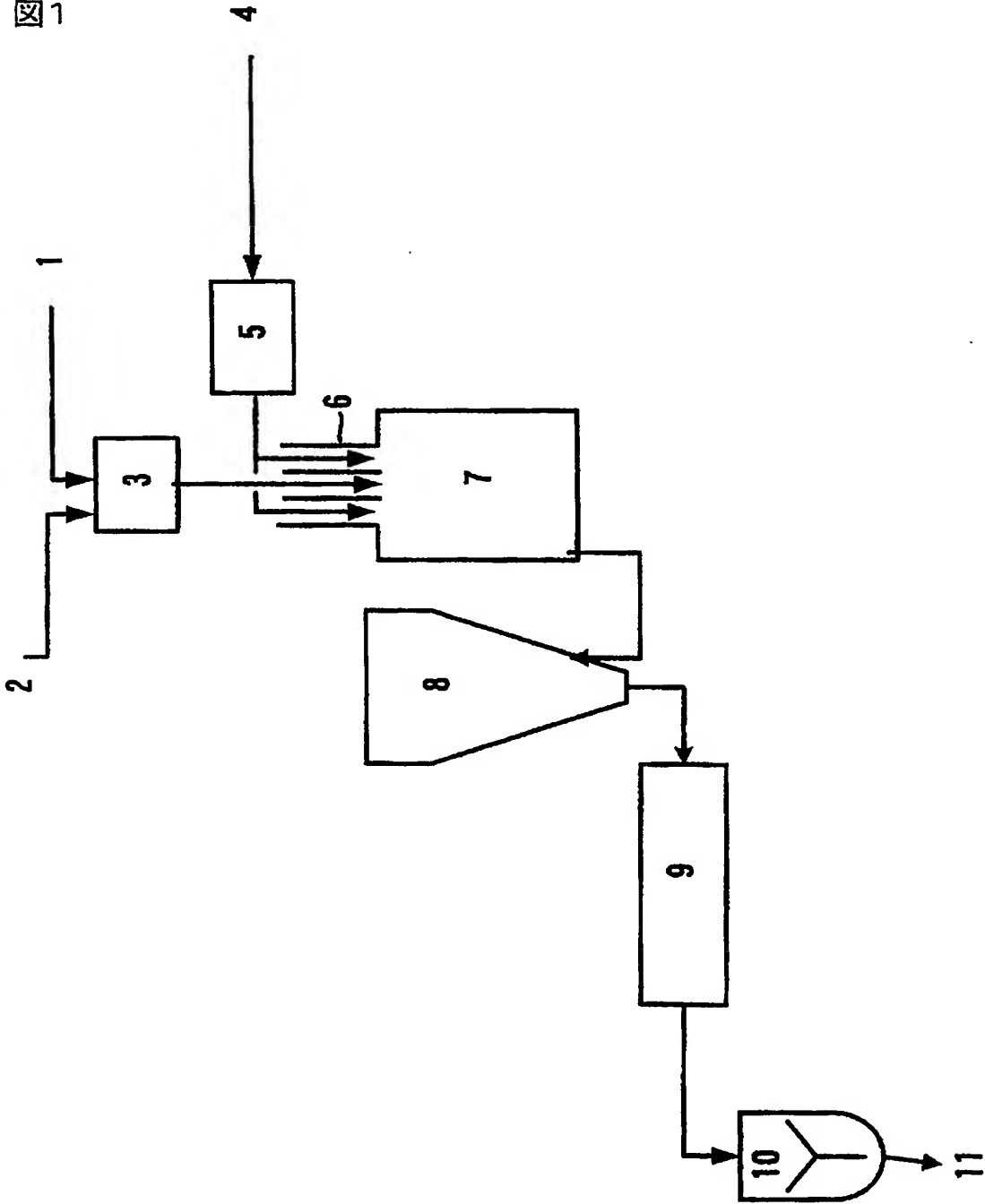
- 1…ハロゲン化チタン／不活性ガス
- 2…ハロゲン化珪素／不活性ガス
- 3…予熱器
- 4…酸化性ガス（酸素および水蒸気）
- 5…予熱器
- 6…ノズル部
- 7…反応器
- 8…捕集器（バグフィルター）
- 9…ロータリーキルン
- 10…減容器
- 11…製品（チタニアーシリカ混晶粒子）
- 21、22…攪拌羽根
- 23…容器
- 24…モーター

【書類名】

図面

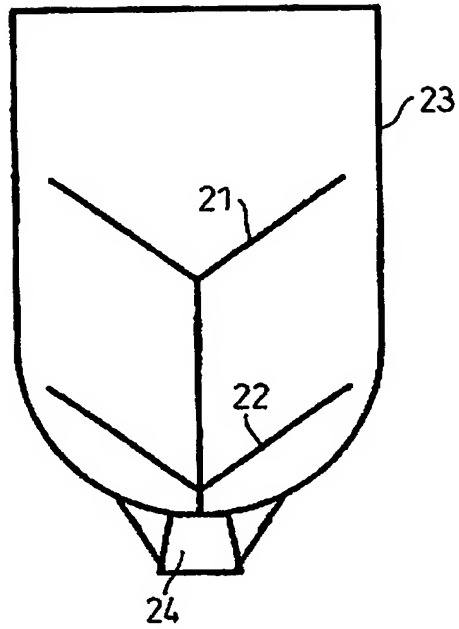
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比表面積の大きな粉体でありながら、一次粒子の凝集度が低く、一次粒子、二次粒子が連なった立体構造が発達していない粉体である、有機重合体組成物あるいはシリコン重合体組成物に容易に分散、懸濁可能なチタニアーシリカ混晶粒子、その製造方法、及びその用途を提供すること。

【解決手段】 600℃以上に加熱した気体状のハロゲン化チタンおよびハロゲン化珪素を600℃以上に加熱した酸素もしくは水蒸気の存在下で分解せしめ、得られた粉体を300～600℃で加熱して粉体のハロゲン化水素濃度を1.0質量%以下に低下せしめた後、粉体を回転羽根を持つ容器に投入し、周速4m/s以上60m/s以下で回転させる攪拌処理を施す、チタニアーシリカ混晶粒子の製造方法。BET比表面積10～200m<sup>2</sup>/g、嵩密度0.15g/cm<sup>3</sup>～0.8g/cm<sup>3</sup>未満のチタニアーシリカ混晶粒子。

【選択図】 なし

特願 2002-381800

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社